

Un lecteur attentif – que je tiens ici à remercier chaleureusement – m’a signalé une erreur dans la première version de cet article (cf. Eq. 8-2), déposée sur le site HAL le 9 octobre 2008. Il était d’autant plus indispensable que je la corrige que ses conséquences sont profondes. Ainsi, dans cette nouvelle version – où j’ai également renoncé à considérer la masse volumique partielle d’une des deux espèces comme variable d’état –, la première loi de Fick a-t-elle un caractère beaucoup plus général que dans la première version.

Sur la première loi de Fick et les équations de mouvements quasi-statiques gouvernant la diffusion moléculaire.

Thierry DÉSOYER (thierry.desoyer@ec-marseille.fr), EC-Marseille & LMA (UPR 7051-CNRS),
Technopôle de Château-Gombert, 38 rue Joliot Curie, 13451 Marseille Cedex 20, France.

Résumé

Le problème de la diffusion moléculaire dans un mélange fluide bi-espèce est ici abordé des deux points de vue complémentaires de la Mécanique des milieux continus – d’une manière quelque peu différente de celle retenue par Truesdell dans [1] – et de la Thermodynamique. Il est ainsi montré que la force liée à la ‘traînée diffusive’, *i.e.* au frottement visqueux inter-constituant, est nécessairement liée à la vitesse de diffusion relative d’un constituant par rapport à l’autre. La première loi de Fick est également retrouvée en tant que condition suffisante à la positivité de la dissipation associée aux mouvements diffusifs, laquelle ne peut cependant être établie que si, au préalable, les équations régissant les mouvements diffusifs quasi-statiques sont elles-mêmes établies.

Mots-clés : Mécanique des milieux continus ; mouvement diffusif ; principe fondamental de la dynamique ; compatibilité thermodynamique ; première loi de Fick.

Abstract

The problem of the molecular diffusion in a biphasic fluid mixture is studied here from the two complementary points of view of Continuum Mechanics – in a somewhat different manner from Truesdell in [1] – and that of Thermodynamics. It is established that the force involved in the ‘diffusive drag’, *i.e.* in the inter-constituent viscous friction, is necessarily linked to the relative diffusion velocity of one constituent with respect to the other. We also end up with Fick’s first law, which appears to be a sufficient condition for the dissipated power associated with the diffusive motions to be positive.

Key words : Continuum Mechanics ; diffusive motion ; fundamental principle of dynamics ; thermodynamic compatibility ; Fick’s first law.

1 Introduction

Il est largement admis que la première loi de Fick – ainsi que la seconde, d’ailleurs, qui n’est cependant rien d’autre que la combinaison de la première avec l’équation de conservation de la masse de

l'espèce considérée – décrit correctement le phénomène de diffusion moléculaire, au moins dans certaines circonstances (écoulements non turbulents de mélanges fluides composés de deux espèces électriquement et chimiquement neutres, p. ex.). Cette loi, cependant, ne repose initialement sur ¹ « ... aucune base [physique] sinon une analogie avérée avec l'écoulement [sic] de la chaleur... », ainsi que le mentionne Truesdell dans [1].

Pour combler cette lacune, Truesdell, toujours dans [1], a proposé une théorie mécanique de la diffusion à la fois rigoureuse et pertinente. Celle-ci est essentiellement basée sur l'idée que « ... les traînées diffusives sont à l'origine de la force générant les mouvements [diffusifs]... ». Plus précisément, l'approche de Truesdell est basée sur la notion de 'momentum supply' ², laquelle résulte, dans chacune des espèces du mélange, « ... d'un surcroît de forces agissant sur l'espèce par rapport aux forces extérieures [la gravité, p. ex.] appliquées à l'espèce et aux forces générées par son contact avec son environnement [les contraintes]. » Donnant une expression particulière à ce 'surcroît de forces', Truesdell démontre ensuite un certain nombre de résultats importants. Sans les remettre en cause en quoi que ce soit, on peut toutefois souligner que cette expression du 'surcroît de forces' qui les sous-tend est postulée *a priori* (en cohérence avec l'idée première que les 'traînées diffusives' sont à l'origine des forces, bien évidemment). Il n'est alors pas illégitime de se demander si cette expression est la seule physiquement admissible ou si des alternatives peuvent lui être trouvées : c'est à cette question que, en premier lieu, le présent article entend donner quelques éléments de réponse. Il faut toutefois tout de suite souligner que les résultats que l'on donne ici ne sont valables que pour un fluide bi-espèce, alors que ceux établis par Truesdell dans [1] concernent des mélanges constitués d'un nombre quelconque d'espèces. Il est tout aussi important de signaler dès maintenant que, à la différence de Truesdell, on ne base pas cette étude sur les équations de mouvement ('absolu') de chacune des espèces mais sur les équations de leur mouvement diffusif, lequel n'est que relatif. La notion de 'surcroît de forces' se trouve ainsi remplacée par celle ³ de force de frottement inter-espèce.

Cet article est organisé comme suit : les notions mécaniques strictement nécessaires à l'étude sont présentées dans le le Paragraphe (2), où les importantes équations d'équilibre (quasi-statique) diffusif sont également établies. Le Paragraphe (3) est tout d'abord consacré aux premier et second principes de la Thermodynamique tels qu'ils s'expriment compte tenu des équations mécaniques établies dans Para. (2). Des conditions nécessaires et des conditions suffisantes à la vérification systématique de l'inégalité de Clausius-Duhem y sont également proposés qui, notamment, permettent de préciser l'expression de la force de frottement inter-espèces et de retrouver la première loi de Fick.

2 Hypothèses générales et équations d'équilibre quasi-statique

Le système matériel fini (ou global) considéré dans cet article est un mélange fluide composé de deux espèces, chimiquement et électriquement neutres. Le domaine occupé par ce système à l'instant générique t est noté D ($D \subset \mathbb{R}^3$). Un quelconque sous-domaine infinitésimal de D est indifféremment appelé 'particule' ou 'système local' par la suite. La description d'Euler est retenue pour tous les champs.

La température est supposée être localement la même dans les deux espèces. Le jeu de variables d'état caractérisant l'état thermomécanique de la particule peut alors être restreint à :

$$T, \rho, \rho_1 \quad (1)$$

où T est la température absolue et ρ (resp. ρ_1) la masse volumique du mélange (resp. la masse volumique partielle de l'espèce 1). La masse volumique partielle de l'espèce 2 est liée à celle de l'espèce 1 et à la masse volumique du mélange par :

$$\rho = \sum_{k=1}^2 \rho_k \quad (2)$$

La première hypothèse générale de cette étude est relative à la puissance des efforts intérieurs à l'œuvre dans le système local. Considérant que :

- i – (cf. également H2-1) l'étude du seul mouvement moyen, auquel une puissance des efforts intérieurs est associée, est évidemment insuffisante pour rendre compte de la principale caractéristique du phénomène de diffusion moléculaire, soit le mouvement diffusif de chacune des deux espèces,
- ii – (cf. également H2-2) en conséquence, ces deux mouvements diffusifs doivent être explicitement pris en

¹Les traductions de l'article de Truesdell ici proposées sont de moi.

²Je n'ai pas trouvé de traduction satisfaisante de cette expression.

³Ces deux notions sont équivalentes. De mon point de vue, toutefois, celle de force de frottement inter-espèce est plus facile à interpréter physiquement.

compte avec, pour chacun, une puissance des efforts intérieurs associée *a priori* non nulle,
iii – (cf. également H2-3) le mouvement diffusif relatif de l'espèce 2 par rapport à l'espèce 1 (ou *vice-versa*)
est à l'origine de la force de frottement contribuant elles aussi à la puissance des efforts intérieurs,
cette première hypothèse s'énonce :

H1 : La *puissance des efforts intérieurs* locale (par unité de volume) est la somme de :

- (H1-1) la puissance des efforts intérieurs associée au mouvement moyen du mélange : P^{im} ,
- (H1-2) la puissance des efforts intérieurs associée au mouvement diffusif de chacune des deux espèces :

$$P^{id} = \sum_{k=1}^2 P_k^{id}$$

- (H1-3) la puissance des efforts intérieurs associée au mouvement diffusif relatif de l'espèce 2 par rapport à l'espèce 1 (ou *vice-versa*) : P^{ir}

D'après **H1**, la puissance volumique des efforts intérieurs, P^i , s'écrit donc :

$$P^i = P^{im} + \sum_{k=1}^2 P_k^{id} + P^{ir} \quad (3)$$

Dans la seconde hypothèse générale de cette étude, chacun des trois termes apparaissant dans **H1** est classiquement défini comme le produit scalaire d'une variable de type force et d'une variable cinématique. Le principe d'*indifférence matérielle* (cf., p. ex., Truesdell and Noll, [2] ; on parlera ici d'objectivité plutôt que d'indifférence matérielle, même si ces deux auteurs ont finalement renoncé à utiliser ce terme) fait que : i – puisque la vitesse moyenne, \mathbf{v}^m , n'est pas objective, il est impossible de la faire intervenir dans l'expression de P^{im} . En revanche, la partie symétrique de son gradient eulérien, $\nabla^s(\mathbf{v}^m)$, est bien objective, que l'on associera classiquement à un tenseur des contraintes moyennes, $\boldsymbol{\sigma}^m$, de façon à ce que P^{im} soit objectivement définie ; ii – de la même façon, pour chacune des deux espèces, on écrira que P_k^{id} est le produit scalaire d'un tenseur des contraintes de diffusion, $\boldsymbol{\sigma}_k^d$, et de la partie symétrique du gradient eulérien des vitesses de diffusion \mathbf{v}_k^d , $\nabla^s(\mathbf{v}_k^d)$. On supposera cependant, en toute première approximation, que ce tenseur des contraintes de diffusion est purement sphérique, *i.e.* qu'il se réduit à une pression de diffusion, $-p_k^d \mathbf{G}$, où \mathbf{G} désigne le tenseur métrique ; iii – quant à P^{ir} , on la définira comme le produit scalaire de la vitesse de diffusion relative, $\mathbf{v}^r = \mathbf{v}_2^d - \mathbf{v}_1^d$, qui est bien objective, et d'un vecteur force (par unité de volume) de frottement inter-espèces, \mathbf{f}^r .

En résumé :

H2 : les variables locales *cinématiques* et *sthéniques* intervenant dans le problème sont :

- (H2-1) la vitesse moyenne du mélange (\mathbf{v}^m ; non objective), la partie symétrique de son gradient eulérien ($\mathbf{D}^m \triangleq \nabla^s(\mathbf{v}^m)$; objective) et un tenseur des contraintes moyennes ($\boldsymbol{\sigma}^m = -p^m \mathbf{G} + \text{dev}(\boldsymbol{\sigma}^m)$, qui devra être objectif), tels que :

$$-P^{im} = \boldsymbol{\sigma}^m : \mathbf{D}^m = -p^m \mathbf{G} : \mathbf{D}^m + \text{dev}(\boldsymbol{\sigma}^m) : \text{dev}(\mathbf{D}^m)$$

- (H2-2) pour chacune des deux espèces, la vitesse de diffusion (\mathbf{v}_k^d ; objective), la partie symétrique de son gradient eulérien ($\mathbf{D}_k^d \triangleq \nabla^s(\mathbf{v}_k^d)$; objective) et un tenseur des contraintes de diffusion sphérique, *i.e.* une pression de diffusion ($\boldsymbol{\sigma}_k^d = -p_k^d \mathbf{G}$, qui devra être objectif), tels que :

$$\mathbf{v}_k^d = \mathbf{v}_k - \mathbf{v}^m \quad ; \quad -P_k^{id} = \boldsymbol{\sigma}_k^d : \mathbf{D}_k^d = -p_k^d \text{div}(\mathbf{v}_k^d)$$

où \mathbf{v}_k est la vitesse de l'espèce k (non objective). Il est à noter que $\mathbf{v}_k^d = \mathbf{v}_k$ quand $\mathbf{v}^m = 0$ (mélange au repos). Il est également à noter que, à ce niveau de l'étude, aucune relation n'a à être imposée, ni entre \mathbf{v}^m et les vitesses des espèces, \mathbf{v}_k , ni entre les vitesses de diffusion, \mathbf{v}_k^d .

- (H2-3) la vitesse de diffusion relative de l'espèce 2 par rapport à l'espèce 1 (\mathbf{v}^r ; objective) et une force volumique de frottement inter-espèces (\mathbf{f}^r , qui devra être objective), tels que :

$$\mathbf{v}^r = \mathbf{v}_2^d - \mathbf{v}_1^d \quad ; \quad -P^{ir} = \mathbf{f}^r \cdot \mathbf{v}^r = \mathbf{f}^r \cdot (\mathbf{v}_2^d - \mathbf{v}_1^d) \quad (\text{Rmq. : } \mathbf{v}_2^d - \mathbf{v}_1^d = \mathbf{v}_2 - \mathbf{v}_1)$$

On restreindra désormais l'étude aux seuls mouvements, tant moyens que diffusifs, quasi-statiques, soient $\dot{\mathbf{v}}^m \approx 0$, $\dot{\mathbf{v}}_1^d \approx 0$, $\dot{\mathbf{v}}_2^d \approx 0$, la notation $\dot{\mathbf{a}}$, quelle que soit la grandeur scalaire ou tensorielle \mathbf{a} , désignant la dérivée particulière de \mathbf{a} suivant le mouvement moyen du mélange, *i.e.* :

$$\dot{\mathbf{a}} = \frac{\partial \mathbf{a}}{\partial t} + \nabla \mathbf{a} \cdot \mathbf{v}^m \quad (4)$$

La puissance des quantités d'accélération étant ainsi négligeable, la troisième hypothèse générale de l'étude, relative à la puissance des efforts extérieurs, s'énonce comme suit :

H3 : La *puissance des efforts extérieurs* est la somme de (Ω est un quelconque sous-domaine du domaine D occupé par le fluide) :

- (H3-1) la puissance des efforts extérieurs associée au mouvement moyen, telle que (\mathbf{g} est l'accélération de la pesanteur et \mathbf{F}^m une force surfacique) :

$$\mathbb{P}^{em} = \int_{\Omega} \rho \mathbf{g} \cdot \mathbf{v}^m dV + \int_{\partial\Omega} \mathbf{F}^m \cdot \mathbf{v}^m dS$$

- (H3-2) pour chacune des deux espèces, la puissance des efforts extérieurs associée au mouvement diffusif, telle que (\mathbf{F}^{dk} est une force surfacique) :

$$\mathbb{P}_k^{ed} = \int_{\partial\Omega} \mathbf{F}^{dk} \cdot \mathbf{v}_k^d dS \Rightarrow \mathbb{P}^{ed} = \sum_{k=1}^2 \mathbb{P}_k^{ed}$$

- (H3-3) la puissance des efforts extérieurs associée au mouvement diffusif relatif, telle que :

$$\mathbb{P}^{er} = 0$$

La puissance totale des efforts extérieurs, \mathbb{P}^e , d'après **H3**, s'écrit donc :

$$\mathbb{P}^e = \mathbb{P}^{em} + \sum_{k=1}^2 \mathbb{P}_k^{ed} \quad (5)$$

Puisque le principe fondamental de la dynamique (restreint ici, on le rappelle, à des mouvements quasi-statiques) :

$$\mathbb{P}^i + \mathbb{P}^e = 0 \quad \text{avec} \quad \mathbb{P}^i = \int_{\Omega} P^i dV \quad (6)$$

doit être satisfait quels que soient \mathbf{v}^m , \mathbf{v}_1^d , \mathbf{v}_2^d et $\Omega \subset D$, les classiques équations d'équilibre quasi-statique et conditions aux limites sont retrouvées pour le mouvement quasi-statique moyen, soient :

$$\text{div}(\boldsymbol{\sigma}^m) + \rho \mathbf{g} = 0 \text{ dans } D \quad ; \quad \boldsymbol{\sigma}^m \cdot \mathbf{N} = \mathbf{F}^m \text{ sur } \partial D \quad (7)$$

tandis que, pour le mouvement diffusif quasi-statique de chacune des deux espèces, ces équations s'écrivent :

$$\nabla p_k^d + \theta_k \mathbf{f}^r = 0 \text{ dans } D \quad ; \quad -p_k^d \mathbf{N} = \mathbf{F}^{dk} \text{ sur } \partial D \quad (8)$$

où $\theta^1 = -1$ et $\theta^2 = 1$. En conséquence :

$$\sum_{k=1}^2 \left(\nabla p_k^d + \theta_k \mathbf{f}^r \right) = \sum_{k=1}^2 \nabla p_k^d = 0 \text{ dans } D \quad (9)$$

Les conditions aux limites Eq. (8)-2 sont sans intérêt pour la suite de l'étude. On ne les commentera donc pas dans cet article.

3 Compatibilité thermodynamique : hypothèse, conditions nécessaires et conditions suffisantes

Le potentiel d'état d'énergie interne massique (resp. d'énergie libre massique) du système local est noté $e(T, \rho, \rho_1)$ (resp. $\psi(T, \rho, \rho_1)$), avec $e = \psi + sT$, où s est l'entropie massique. Le premier principe de la thermodynamique s'écrit simplement (cf. p. ex. Garrigues, [3]) :

$$\rho \dot{e} = -\text{div}(\mathbf{q}) - P^i \Leftrightarrow \rho \dot{\psi} + \rho T \dot{s} + \rho s \dot{T} = -\text{div}(\mathbf{q}) - P^i \quad (10)$$

où \mathbf{q} est le vecteur flux de chaleur et où la puissance des efforts intérieurs P^i , cf. Eq. (3), est la somme des puissances associées au mouvement moyen du mélange, au mouvement diffusif de chacune des espèces et au mouvement diffusif relatif d'une espèce par rapport à l'autre, soit, selon **H1** :

$$-P^i = -p^m \mathbf{G} : \mathbf{D}^m + \text{dev}(\boldsymbol{\sigma}^m) : \text{dev}(\mathbf{D}^m) - p_1^d \mathbf{G} : \mathbf{D}_1^d - p_2^d \mathbf{G} : \mathbf{D}_2^d + \mathbf{f}^r \cdot (\mathbf{v}_2^d - \mathbf{v}_1^d) \quad (11)$$

Par ailleurs, l'équation de conservation de la masse du mélange s'écrit :

$$\dot{\rho} = -\rho \mathbf{G} : \mathbf{D}^m \quad (12)$$

alors que celle de l'espèce 1 s'écrit, en accord avec la relation liant la vitesse de l'espèce 1, sa vitesse de diffusion et la vitesse du mélange (cf. H2-2) :

$$\frac{\partial \rho_1}{\partial t} + \nabla \rho_1 \cdot \mathbf{v}_1 = -\rho_1 \text{div}(\mathbf{v}_1) = -\rho_1 \text{div}(\mathbf{v}^m + \mathbf{v}_1^d) = -\rho_1 \mathbf{G} : (\mathbf{D}^m + \mathbf{D}_1^d) \quad (13)$$

ou encore, puisque, selon Eq. (4), $\dot{\rho}^1 = \partial \rho_1 / \partial t + \nabla \rho_1 \cdot \mathbf{v}^m$:

$$\dot{\rho}^1 = -\rho_1 \mathbf{G} : (\mathbf{D}^m + \mathbf{D}_1^d) - \nabla \rho_1 \cdot \mathbf{v}_1^d \quad (14)$$

Il est ici à noter que les équations Eq. (14) sont compatibles avec celle issue de Eq. (2), $\dot{\rho} = \dot{\rho}^1 + \dot{\rho}^2$, si et seulement si la relation usuelle entre les deux vitesses de diffusion est vérifiée :

$$\rho_1 \mathbf{v}_1^d + \rho_2 \mathbf{v}_2^d = 0 \quad (15)$$

Si l'on retient alors l'hypothèse d'un « mélange binaire à masse volumique uniforme », dont Truesdell rappelle dans [1] qu'elle est nécessaire à la validité de la loi de Fick, soit :

$$\mathbf{H4} : \nabla \rho = 0 \Leftrightarrow \nabla \rho_2 = -\nabla \rho_1$$

on déduit immédiatement de Eq. (15) que :

$$\nabla \mathbf{v}_2^d = -\frac{1}{\rho_2} \left(\frac{\rho}{\rho_2} \nabla \rho_1 \otimes \mathbf{v}_1^d + \rho_1 \nabla \mathbf{v}_1^d \right) \Rightarrow \mathbf{G} : \mathbf{D}_2^d = -\frac{1}{\rho_2} \left(\frac{\rho}{\rho_2} \nabla \rho_1 \cdot \mathbf{v}_1^d + \rho_1 \mathbf{G} : \mathbf{D}_1^d \right) \quad (16)$$

Une nouvelle expression de la puissance volumique des efforts intérieurs, cf. Eq. (11), est ainsi obtenue à partir de Eq. (15) et Eq. (16), soit :

$$-P^i = -p^m \mathbf{G} : \mathbf{D}^m + \text{dev}(\boldsymbol{\sigma}^m) : \text{dev}(\mathbf{D}^m) + \left(-p_1^d + \frac{\rho_1}{\rho_2} p_2^d \right) \mathbf{G} : \mathbf{D}_1^d + \left(\frac{\rho}{\rho_2^2} p_2^d \nabla \rho_1 - \frac{\rho}{\rho_2} \mathbf{f}^r \right) \cdot \mathbf{v}_1^d \quad (17)$$

À partir de **H1**, **H2** et Eq. (14), Eq. (10) peut alors être réécrite :

$$\begin{aligned} \rho T \dot{s} + \text{div}(\mathbf{q}) &= -\rho \left(s + \frac{\partial \psi}{\partial T} \right) \dot{T} + \left(-p^m + \rho^2 \frac{\partial \psi}{\partial \rho} + \rho \rho_1 \frac{\partial \psi}{\partial \rho_1} \right) \mathbf{G} : \mathbf{D}^m + \text{dev}(\boldsymbol{\sigma}^m) : \text{dev}(\mathbf{D}^m) \\ &+ \left(-p_1^d + \frac{\rho_1}{\rho_2} p_2^d + \rho \rho_1 \frac{\partial \psi}{\partial \rho_1} \right) \mathbf{G} : \mathbf{D}_1^d + \left(\left(\rho \frac{\partial \psi}{\partial \rho_1} + \frac{\rho}{\rho_2^2} p_2^d \right) \nabla \rho_1 - \frac{\rho}{\rho_2} \mathbf{f}^r \right) \cdot \mathbf{v}_1^d \end{aligned} \quad (18)$$

Le second principe de la Thermodynamique, quant à lui, doit être vérifié (cf. Garrigues, [3]) : i – quel que soit l'état de la particule, (T, ρ, ρ_1) ; ii – quelle que soit l'évolution subie par la particule, $(\dot{T}, \mathbf{D}^m, \mathbf{D}_1^d, \mathbf{v}_1^d)$; iii – quel que soit le gradient de température agissant sur la particule, ∇T , *i.e.* :

$$\rho T \dot{s} + \text{div}(\mathbf{q}) - \frac{1}{T} \mathbf{q} \cdot \nabla T \geq 0 \quad \forall (T, \rho_1, \rho_2), \forall (\dot{T}, \mathbf{D}^m, \mathbf{D}_1^d, \mathbf{v}_1^d), \forall \nabla T \quad (19)$$

En combinant Eq. (18) et Eq. (19), on obtient alors l'inégalité de Clausius-Duhem (qui stipule que la dissipation ϕ , *i.e.* la puissance volumique dissipée, est nécessairement non négative), soit :

$$\begin{aligned} \phi = & -\frac{1}{T} \mathbf{q} \cdot \nabla T - \rho \left(s + \frac{\partial \psi}{\partial T} \right) \dot{T} + \left(-p^m + \rho^2 \frac{\partial \psi}{\partial \rho} + \rho \rho_1 \frac{\partial \psi}{\partial \rho_1} \right) \mathbf{G} : \mathbf{D}^m + \mathbf{dev}(\boldsymbol{\sigma}^m) : \mathbf{dev}(\mathbf{D}^m) \\ & + \left(-p_1^d + \frac{\rho_1}{\rho_2} p_2^d + \rho \rho_1 \frac{\partial \psi}{\partial \rho_1} \right) \mathbf{G} : \mathbf{D}_1^d + \left(\left(\rho \frac{\partial \psi}{\partial \rho_1} + \frac{\rho}{\rho_2^2} p_2^d \right) \nabla \rho_1 - \frac{\rho}{\rho_2} \mathbf{f}^r \right) \cdot \mathbf{v}_1^d \geq 0 \\ & \forall (T, \rho, \rho_1), \forall (\dot{T}, \mathbf{D}^m, \mathbf{D}_1^d, \mathbf{v}_1^d), \forall \nabla T \end{aligned} \quad (20)$$

Si l'on suppose alors que :

H5 : aucune des "inconnues" (soient \mathbf{q} , p^m , $\mathbf{dev}(\boldsymbol{\sigma}^m)$, p_k^d , $\nabla \rho_1$ et \mathbf{f}^r) apparaissant dans Eq. (20) ne dépend de \dot{T}

le fait que l'entropie massique s soit une fonction d'état permet alors d'établir une première condition *nécessaire* (et trivialement suffisante) à la vérification systématique de cette inégalité, soit :

$$s = -\frac{\partial \psi}{\partial T} \quad (21)$$

L'inégalité Eq. (20) associée à la condition Eq. (21) doit également être vérifiée quand $\mathbf{D}^m = 0$ et $\nabla T = 0$. D'où, nécessairement :

$$\begin{aligned} \phi_1^d = & \left(-p_1^d + \frac{\rho_1}{\rho_2} p_2^d + \rho \rho_1 \frac{\partial \psi}{\partial \rho_1} \right) \mathbf{G} : \mathbf{D}_1^d + \left(\left(\rho \frac{\partial \psi}{\partial \rho_1} + \frac{\rho}{\rho_2^2} p_2^d \right) \nabla \rho_1 - \frac{\rho}{\rho_2} \mathbf{f}^r \right) \cdot \mathbf{v}_1^d \geq 0 \\ & \forall (T, \rho, \rho_1), \forall (\mathbf{D}_1^d, \mathbf{v}_1^d) \end{aligned} \quad (22)$$

Dans Eq. (22), seules les variables caractéristiques de l'évolution de l'espèce 1, \mathbf{D}_1^d et \mathbf{v}_1^d interviennent. De ce fait, ϕ_1^d est donc la dissipation volumique associée au mouvement diffusif de l'espèce 1.

Si l'on admet alors que :

H6 : les pressions de diffusion, p_k^d , ne dépendent que des variables d'état

une première condition *nécessaire* (et trivialement suffisante) à la vérification systématique de l'inégalité Eq. (22), est :

$$p_1^d = \frac{\rho_1}{\rho_2} p_2^d + \rho \rho_1 \frac{\partial \psi}{\partial \rho_1} \quad (23)$$

De Eq. (23), en accord avec **H4** et sachant que, d'après Eq. (8), $\nabla p_1^d = -\nabla p_2^d = \mathbf{f}^r$, on déduit alors que :

$$\frac{\rho}{\rho_2} \mathbf{f}^r = \frac{\rho}{\rho_2^2} p_2^d \nabla \rho_1 + \nabla \left(\rho \rho_1 \frac{\partial \psi}{\partial \rho_1} \right) \quad (24)$$

ou encore, toujours en accord avec **H4** et sachant qu'on a supposé $\nabla T = 0$:

$$\frac{\rho}{\rho_2} \mathbf{f}^r = \left(\frac{\rho}{\rho_2^2} p_2^d + \rho \frac{\partial \psi}{\partial \rho_1} + \rho \rho_1 \frac{\partial^2 \psi}{\partial \rho_1^2} \right) \nabla \rho_1 \quad (25)$$

Il apparaît alors que, d'après Eq. (23) et Eq. (25), la dissipation volumique associée au mouvement diffusif de l'espèce 1, cf. Eq. (22), peut s'exprimer en fonction des variables d'état, de la vitesse de diffusion de l'espèces 1 et du seul gradient de masse volumique partielle de cette espèce, soit :

$$\phi_1^d = -\rho \rho_1 \frac{\partial^2 \psi}{\partial \rho_1^2} \nabla \rho_1 \cdot \mathbf{v}_1^d \geq 0 \quad \forall (T, \rho, \rho_1), \forall (\mathbf{D}_1^d, \mathbf{v}_1^d) \quad (26)$$

Une condition *nécessaire et suffisante* à la vérification systématique de Eq. (26) est que $\nabla \rho_1$ soit une fonction, \mathbf{h}_1 , dépendant explicitement de \mathbf{v}_1^d , soit, en toute généralité :

$$\nabla \rho_1 = \operatorname{sgn} \left(-\rho \rho_1 \frac{\partial^2 \psi}{\partial \rho_1^2} \right) \mathbf{h}_1(T, \rho, \rho_1, \mathbf{D}_1^d, \mathbf{v}_1^d) \quad \text{avec} \quad \mathbf{h}_1(T, \rho, \rho_1, \mathbf{D}_1^d, \mathbf{v}_1^d) \cdot \mathbf{v}_1^d \geq 0 \quad \forall (T, \rho, \rho_1), \forall (\mathbf{D}_1^d, \mathbf{v}_1^d) \quad (27)$$

où $\text{sgn}(x) = +1$ si $x > 0$ et $\text{sgn}(x) = -1$ si $x < 0$. L'hypothèse formulée par Truesdell – les forces dues à la traînée diffusive (dont la résultante est représentée par la force volumique de frottement inter-espèces \mathbf{f}^r dans cette étude) sont explicitement fonction des vitesses de diffusion, cf. [1] – se trouve ainsi justifiée par Eq. (25) et Eq. (27). Selon ces deux mêmes équations, \mathbf{f}^r dépend également des variables d'état. Quant à la fonction \mathbf{h}_1 , la plus simple expression que l'on puisse lui donner – qui n'est donc qu'une condition *suffisante*, parmi d'autres ⁴, à la vérification de l'inégalité Eq. (27) – est :

$$\mathbf{h}_1 = \frac{1}{\mu} \rho_1 \mathbf{v}_1^d \quad \text{avec} \quad \mu > 0 \quad (28)$$

soit encore, d'après Eq. (27) :

$$\nabla \rho_1 = \frac{1}{\mu} \text{sgn} \left(-\rho \rho_1 \frac{\partial^2 \psi}{\partial \rho_1^2} \right) \rho_1 \mathbf{v}_1^d \quad \text{avec} \quad \mu > 0 \quad (29)$$

Dans Eq. (28) et Eq. (29), μ (en $m^2 \cdot s^{-1}$) s'interprète comme un paramètre caractéristique du frottement visqueux inter-espèce et pouvant éventuellement dépendre des variables d'état et des variables d'évolution : ainsi qu'on l'a déjà spécifié dans Eq. (28) et Eq. (29), la seule contrainte que lui impose la thermodynamique est $\mu > 0$. On peut aussi noter que Eq. (29) est bien cohérente avec Eq. (15) et **H4**.

Il apparaît ainsi finalement que la première loi de Fick, soit :

$$\nabla \rho_1 = \frac{1}{\mu} \rho_1 \mathbf{v}_1^d \quad \text{avec} \quad \mu > 0 \quad (30)$$

n'est compatible avec Eq. (29) que si et seulement si $\partial^2 \psi / \partial \rho_1^2 < 0$. Outre cette restriction, la première loi de Fick repose sur plusieurs hypothèses qu'il n'est pas inutile de rappeler ici : $\nabla \rho = 0$ (cf. **H4**) ; \mathbf{q} , p^m , $\text{dev}(\boldsymbol{\sigma}^m)$, p_k^d , $\nabla \rho_1$ ni \mathbf{f}^r ne dépendent de \dot{T} (cf. **H5**) ; les pressions de diffusion, p_k^d , ne dépendent que des variables d'état (cf. **H6**) ; $\mathbf{D}^m = 0$ et $\nabla T = 0$ (cf. Rmq. 1 ci-dessous). Il est également important de rappeler que cette loi n'est qu'une condition suffisante à la non-négativité de la dissipation volumique associée au mouvement diffusif de l'espèce 1.

En ce qui concerne la partie restante de la dissipation, $\phi^m = \phi - \phi_1^d$, sa non-négativité est assurée à diverses conditions *suffisantes*, dont les suivantes (classiques en ce qui concerne $\text{dev}(\boldsymbol{\sigma}^m)$) :

$$p^m = \rho^2 \frac{\partial \psi}{\partial \rho} + \rho \rho_1 \frac{\partial \psi}{\partial \rho_1} \quad ; \quad \text{dev}(\boldsymbol{\sigma}^m) = \nu \text{dev}(\mathbf{D}^m) \quad (31)$$

où $\nu > 0$ est la viscosité du mélange et $K > 0$, sa conductivité thermique. On peut ici remarquer que, d'après Eq. (23) et Eq. (31)-2, les pressions moyenne et de diffusion sont liées par :

$$p^m = \rho^2 \frac{\partial \psi}{\partial \rho} + p_1^d - \frac{\rho_1}{\rho_2} p_2^d \quad (32)$$

Pour clore ce paragraphe, on soulignera que, de par leurs expressions Eq. (23), Eq. (29) et Eq. (31) en fonction de variables qui sont toutes objectives, p_k^d , \mathbf{f}^r , p^m et $\text{dev}(\mathbf{D}^m)$ sont bien des grandeurs objectives.

– *Rmq. 1* : Si l'on renonce à l'hypothèse $\nabla T = 0$ tout en conservant les autres hypothèses, soient **H4**, **H5**, **H6** et $\mathbf{D}^m = 0$, Eq. (25) devient :

$$\frac{\rho}{\rho_2} \mathbf{f}^r = \left(\frac{\rho}{\rho_2^2} p_2^d + \rho \frac{\partial \psi}{\partial \rho_1} + \rho \rho_1 \frac{\partial^2 \psi}{\partial \rho_1^2} \right) \nabla \rho_1 + \rho \rho_1 \frac{\partial^2 \psi}{\partial \rho_1 \partial T} \nabla T \quad (33)$$

L'expression de la puissance volumique dissipée totale est alors :

$$\phi^d = -\frac{1}{T} \mathbf{q} \cdot \nabla T - \rho \rho_1 \frac{\partial^2 \psi}{\partial \rho_1^2} \nabla \rho_1 \cdot \mathbf{v}_1^d - \rho \rho_1 \frac{\partial^2 \psi}{\partial \rho_1 \partial T} \nabla T \cdot \mathbf{v}_1^d \geq 0 \quad \forall (T, \rho, \rho_1), \forall (\mathbf{D}_1^d, \mathbf{v}_1^d), \forall \nabla T \quad (34)$$

⁴À titre d'exemple de condition suffisante alternative à Eq. (28), *i.e.* à la vérification systématique de Eq. (27), on pourrait proposer : $\mathbf{h}_1 = \mathbf{M}_1 \cdot (\rho_1 \mathbf{v}_1^d)$ où \mathbf{M}_1 serait un tenseur symétrique (de valeurs propres réelles, donc) défini positif, pouvant dépendre des variables d'état, de \mathbf{v}_1^d et de \mathbf{D}_1^d .

soit encore, quel que soit $\eta \in [0, 1]$:

$$\phi^d = - \left(\frac{1}{T} \mathbf{q} + \eta \rho \rho_1 \frac{\partial^2 \psi}{\partial \rho_1 \partial T} \mathbf{v}_1^d \right) \cdot \nabla T - \rho \rho_1 \left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial \rho_1^2} \nabla \rho_1 + (1 - \eta) \frac{\partial^2 \psi}{\partial \rho_1 \partial T} \nabla T \right) \cdot \mathbf{v}_1^d \geq 0$$

$$\forall (T, \rho, \rho_1), \forall (\mathbf{D}_1^d, \mathbf{v}_1^d), \forall \nabla T \quad (35)$$

Une condition suffisante à la vérification systématique de Eq. (35) est (avec $K > 0$ et $\mu > 0$) :

$$\frac{1}{T} \mathbf{q} + \eta \rho \rho_1 \frac{\partial^2 \psi}{\partial \rho_1 \partial T} \mathbf{v}_1^d = - \frac{K}{T} \nabla T ; \quad \text{sgn} \left(- \frac{\partial^2 \psi}{\partial \rho_1^2} \right) \nabla \rho_1 - (1 - \eta) \left| - \frac{\partial^2 \psi}{\partial \rho_1^2} \right|^{-1} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \rho_1 \partial T} \nabla T = \frac{1}{\mu} \rho_1 \mathbf{v}_1^d \quad (36)$$

soit encore, en supposant que, comme dans Eq. (30), $\partial^2 \psi / \partial \rho_1^2 < 0$:

$$\rho_1 \mathbf{v}_1^d = \mu \nabla \rho_1 - \left((1 - \eta) \mu \left| - \frac{\partial^2 \psi}{\partial \rho_1^2} \right|^{-1} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \rho_1 \partial T} \right) \nabla T ;$$

$$\mathbf{q} = - \eta \mu \rho T \frac{\partial^2 \psi}{\partial \rho_1 \partial T} \nabla \rho_1 + \left(-K + \eta (1 - \eta) \mu \rho T \left| - \frac{\partial^2 \psi}{\partial \rho_1^2} \right|^{-1} \left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial \rho_1 \partial T} \right)^2 \right) \nabla T \quad (37)$$

Si $\eta \neq 0$ et $\eta \neq 1$, les égalités Eq. (37) traduisent un couplage "thermo-diffusif", lequel peut facilement s'interpréter dans les deux cas limites suivants : i – même si $\nabla T = 0$, le flux de chaleur \mathbf{q} est non nul dès que $\nabla \rho_1 \neq 0$ (effet dit "Dufour") ; ii – même si $\nabla \rho_1 = 0$, la vitesse de diffusion de l'espèce 1, \mathbf{v}_1^d , est non nulle dès que $\nabla T \neq 0$ (effet dit "Soret"). La présentation généralement faite de ces deux effets correspond au cas particulier de Eq. (37) tel que :

$$\frac{1 - \eta}{\rho T} = \eta \left| - \frac{\partial^2 \psi}{\partial \rho_1^2} \right| \quad (38)$$

où les deux termes de l'égalité sont strictement positifs puisque qu'il a été précédemment supposé que $\eta \in]0, 1[$ et $\partial^2 \psi / \partial \rho_1^2 < 0$.

La première loi de Fick, cf. Eq. (30), correspond à Eq. (37)-1 quand $\nabla T = 0$. Ainsi qu'on vient de le souligner, elle est associée à un flux de chaleur non nulle. Ce dernier résultat complète ceux établis dans le Paragraphe 3.

4 Conclusion

Les deux principaux résultats de cette étude, valables si et seulement si les mouvements moyen et diffusifs sont quasi-statiques (et, plus anecdotiquement, si les pressions de diffusion sont non visqueuses) et si et seulement si les champs de masse volumique, de température et de partie symétrique du gradient eulérien des vitesses du mélange sont uniformes, sont que : i – l'hypothèse *a priori* de Truesdell, selon laquelle la force associée à la traînée diffusive est explicitement liée à la vitesse de diffusion relative, est en fait une condition nécessaire à la non-négativité de la dissipation associée aux mouvements diffusifs ; ii – la première loi de Fick, en revanche, n'est qu'une condition suffisante à la non-négativité de la dissipation associée aux mouvements diffusifs, combinée à une condition peu contraignante (stricte positivité) sur la dérivée seconde du potentiel d'état d'énergie libre massique par rapport à la masse volumique partielle de l'espèce considérée. Il est également important de souligner que ces deux conditions n'ont pu être effectivement explicitées dans cette étude qu'en tenant compte des équations régissant les mouvements diffusifs, lesquelles ont donc dû être préalablement établies.

À titre de perspectives, on peut mentionner que certaines hypothèses formulées dans cette étude pourraient être facilement relâchées de façon à obtenir une première loi de Fick 'généralisée', soient : i – (en lien avec H2-2) une partie déviatoire pourrait être ajoutée à chacune des deux pressions de diffusion ; ii – (en lien avec Eq. (23)-1) pour chacune des espèces, une partie visqueuse pourrait être ajoutée à l'état de pression de diffusion, qui dépendrait de la trace de la partie symétrique du gradient eulérien de la vitesse de diffusion. Il est finalement à noter que l'extension de la démarche suivie dans cette étude reste à faire : i – pour des mélanges constitués de $N > 2$ espèces ; ii – pour des mouvements non-quasi-statiques, *i.e.* pour des écoulements de mélange et des mouvements diffusifs non quasistatiques et donc potentiellement turbulents.

Références bibliographiques

- [1] C. Truesdell, Mechanical basis of diffusion, J. Chem. Physics (U.S.), 37 (1962) 2336-2344.
- [2] C. Truesdell and W. Noll, The non-linear field theories of Mechanics, Vol.III/3, Berlin, Heidelberg, New York, Springer, 1965.
- [3] J. Garrigues, Fondements de la mécanique des milieux continus, Hermès Science Publications, Paris, 2007.